

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09310067 A**

(43) Date of publication of application: **02.12.97**

(51) Int. Cl.

C09K 11/64
C09K 11/08

(21) Application number: **08151630**

(22) Date of filing: **22.05.96**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **OSHIO SHOZO**
KITAMURA KOJI
SHIGETA TERUAKI
NISHIURA TAKESHI
HORII SHIGERU
MATSUOKA TOMIZO

(54) PRODUCTION OF LUMINESCENT MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminescent material expressed by a specific chemical formula that has a blue luminescent color of high luminance in vacuum and is useful for three-wave length type of fluorescent lamps by exposing the luminescent material to a high-temperature zone instantaneously, cooling the luminescent material rapidly, and then heating the luminescent material in a reducing atmosphere to recover the luminescent performance.

SOLUTION: This production of a luminescent material

comprises exposing an europium-activated barium aluminate composed mainly of a compound of a chemical formula, $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ to a high-temperature region of 2000°C or higher temperature for a moment, rapidly cooling the material to spherically particulate the material, heating the rapidly cooled spherically particulated material in an reducing atmosphere such as a hydrogen-containing gas at temperature capable of reducing Eu^{3+} ions to form Eu^{+2} ions (e.g. 1200-180°C, particularly 1400-1800°C), thus carrying out the luminescence recovery processing.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

1997年12月2日発行

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-310067

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/64
11/08

識別記号

CPM

庁内整理番号

F I

C 0 9 K 11/64
11/08

CPM

B

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-151630

(22) 出願日

平成8年(1996)5月22日

(71) 出願人

000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者

大塩 祥三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

北村 幸二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

重田 照明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 松田 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 真球状の高輝度 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 蛍光体を得ること。

【解決手段】 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 蛍光体材料を 2000℃以上の高温領域に瞬間的に晒し、急速冷却した後 (S1、S2)、還元雰囲気中に配置し、 Eu^{3+} を還元して Eu^{2+} を生成し得る温度で加熱する (S3)。

$Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 青色蛍光体

S1

球状化処理工程

S2

発光性能回復処理工程

S3

高輝度青色球状蛍光体

S4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2

$\text{U}_{x-1}\text{MgF}_4$ 化合物を生成する反応剤であり、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の粒径を増大する働きを有している。蛍光体の粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ になるように弗化アルミニウムの添加量を制御する。上記製造方法で製造した $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の粒子形状は、殆どの場合、平板状になる。

【0005】ところで、蛍光体膜の発光強度を高めるためには、蛍光体膜の充填密度を高めることが有効である。このため、真球状の蛍光体粒子が求められている。

10 真球状の $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体粒子を得るために、これまで、気中で浮遊又は落下状態の前記蛍光体を加熱し冷却する製造方法によって、蛍光体粒子が製造されてきた（特開昭62-201989参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、真球状の $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 青色蛍光体を得るために、従来は、気中で浮遊又は落下状態の前記蛍光体を加熱し冷却して製造している。しかしながら、気中で浮遊又は落下状態の前記蛍光体を加熱し冷却した場合は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 青色蛍光体の発光性能が劣化し、輝度低下する問題があった。これは、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 青色蛍光体の酸化に起因するものであり、発光中心である Eu^{2+} イオンが酸化して Eu^{3+} に変化し、青色光を発する Eu^{2+} イオンの量が減少することによって起きている。

【０００７】本発明は、従来のこのような課題を考慮し、三波長型の蛍光灯やＰＤＰの蛍光体膜の充填密度を高くすることが可能な真球状の形状を有し、且つ、輝度が十分に高い、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 青色蛍光体の製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者等は、気中で浮遊又は落下状態の前記蛍光体を加熱し冷却する従来の真球状の $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体粒子を得る製造方法（特開昭 62-201989 参照）に、還元雰囲気中で加熱する工程を付加することにより、輝度低下した $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の発光性能を回復できることを見いだした。

【０００９】本発明の蛍光体の製造方法は、上記の知見

40 に基づいてなされたものであり、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の化学式で表わされる化合物が主体であり、且つ球状の粒子形状を有するユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体を製造するにあたり、前記ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体を2000℃以上の高温領域に瞬間的に晒した後、急速冷却する球状化処理工程と、前記冷却物を還元雰囲気中に配置して、所定の温度で加熱する発光性能回復処理工程とを用いることを特徴としたものである。

【００１０】以下、本発明の蛍光体の製造方法について詳しく述べる。

50

【０００４】前記ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体は、例えば、所定量の、炭酸バリウム、塩基性マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウムの蛍光体原料と、少量の弗化アルミニウムの混合体を、約１５００℃の還元雰囲気中で加熱して製造されている。弗化アルミニウムは、融剤となる $Ba_{1-x}E$

【0011】まず、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ の化学式で表わされる化合物が主体である出発蛍光体を用意する。前記出発蛍光体は作製することもできる。この場合、所定量の炭酸バリウム、塩基性マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウムと、少量の弗化アルミニウムを混合し、1500~1800℃の還元雰囲気中で、数時間焼成する。

【0012】次に、出発蛍光体を瞬間的に2000℃以上的高温領域に晒したあと、急速冷却する。このような瞬間的な高温処理は、例えば、高温プラズマ中に出発蛍光体を瞬時注入することによってなされるが、太陽光熱炉、赤外線高熱炉、高周波誘導加熱炉等を用いて行なってもよい。この後、分散処理、洗浄処理等の後処理を施すが、後処理は除外してもよい。

【0013】上述した瞬間的な高温処理および急速冷却を出発蛍光体に施すことによって、真球状の蛍光体を得ることができる。

【0014】しかしながら、上記の瞬間的な高温処理にともない、蛍光体が酸化するとともに、結晶構造がアモルファス化するために、発光性能や結晶性は大幅に劣化する。なお、蛍光体の酸化は、発光中心である Eu^{2+} イオンの酸化を意味しており、 Eu^{2+} イオンが Eu^{3+} イオンに変化することによるものである。

【0015】上記高温処理の温度が2000℃未満では、蛍光体粒子を十分に球状化することができない。また、2000℃以上的高温領域に晒す時間を長くすると、例えば30秒を越えてしまうと、蛍光体が熱分解して、分解後の特定の化合物が蒸発してしまい、蛍光体の組成がずれるとともに、粒子形状が不定形化してしまう。なお、高温処理後の冷却速度は、蛍光体粒子が球状を維持し得る程度であればよい。

【0016】次に、冷却後の球状蛍光体を還元雰囲気中に配置して、蛍光体の酸化にともない形成された Eu^{3+} イオンを還元して Eu^{2+} イオンを生成し得る温度で数時間加熱する発光性能回復処理を施す。発光性能回復処理の温度は1200℃未満では、還元力が弱く、発光性能、結晶性とも殆ど回復が認められない。温度が高いほど還元力が強くなるために、発光性能が良く回復する。1400℃でほぼ完全に回復するが、1800℃を越えると、球状化した蛍光体同士が化学反応して結合してしまい粒子形状が不定形化してしまう。発光性能回復処理は、一酸化炭素ガスや水素ガスを含有した雰囲気で行なうが、水素ガスを添加した窒素ガスあるいは不活性ガスの雰囲気で行なうのが効果的である。このような発光性能回復処理は、電気炉やガス炉を用いて行なうことができる。

【0017】この後、再度、分散処理、洗浄等の後処理工程を施すが、後処理は除外してもよい。

【0018】上述した発光性能回復処理を、プラズマ処理後の球状化した蛍光体に施すことによって、出発蛍光

体とほぼ同等の発光性能と結晶性とを有する球状蛍光体を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明にかかる蛍光体の製造方法のフローチャートである。

【0020】まず、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ の化学式で表わされる化合物が主体である蛍光体に球状化処理を施す(ステップS1、S2)。球状化処理工程では、10 蛍光体を瞬間的に2000℃以上的高温領域に晒した後、急速冷却する。2000℃以上的高温での瞬間加熱は、前記蛍光体粉末を、不活性ガス気流中に導入して、付活性ガスと共に不活性ガスの高温プラズマに晒すと都合よく行なうことができる。

【0021】その後、球状化処理工程を経た蛍光体に発光性能回復処理を施す(ステップS3)。発光性能回復処理工程では、前記球状化処理工程を経た蛍光体を還元雰囲気中に配置して、 Eu^{3+} イオンを還元して Eu^{2+} イオンを生成し得る温度で加熱する。発光性能回復処理工程における、 Eu^{3+} イオンを還元して Eu^{2+} イオンを生成し得る温度は、1200℃~1800℃、好ましくは1400℃~1800℃である。この範囲より低くなると、発光輝度が不十分になる傾向があり、一方高くなると粒子形状が不定形化する傾向がある。加熱時間は、数時間にすると十分な発光輝度を得ることができる。使用できる還元雰囲気としては、窒素と水素の混合ガスがある。このようにして高輝度青色球状蛍光体を得られる(ステップS4)。

【0022】

30 【実施例】以下に、詳しい実施例を説明する。まず、 $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ の化学式で表わされる1次蛍光体を製造する。バリウム、ユーロピウム、マグネシウム、アルミニウムの原子比が0.9:0.1:1:10になるよう、炭酸バリウム、塩基性マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウムの各粉末を秤量する。同時に、上記バリウムに対するアルミニウムの原子割合が0.3になるよう、弗化アルミニウムを秤量する。乳鉢を用いて、上記所定量の、炭酸バリウム、塩基性マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウム、および、弗化アルミニウムを混合する。混合体を、40 アルミナ製のボートに仕込み、管状雰囲気炉を用いて、1600℃の窒素と水素の混合ガス中(流量比380cc/min:20cc/min)で2時間焼成して、 $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ の化学式で表わされる1次蛍光体を得る。このX線回折パターンを図2に、電子顕微鏡写真を図3に、253.7nmの紫外線照射により観察される青色発光の発光スペクトルを図4に示す。図2は、1次蛍光体が、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ の化学式で表わされる化合物であることを示している。図3は、1次蛍光体の粒子形状が六角板状であることを示し

ている。また、図4は、1次蛍光体が、紫外線の照射で発光する青色の蛍光体であることを示している。

【0023】次に、上記1次蛍光体を球状化処理する。直流型プラズマ処理装置を用いて、アルゴンプラズマ中で瞬時高温処理する。図5は、直流型プラズマ処理装置の構造を示す図である。ガス導入口1から、アルゴンガスを導入する。導入するアルゴンガスの流量は10l/minとする。陽極2と陰極3の間に、20Vの電圧を印加して、アルゴンのプラズマ Torch 4 を発生する。この時、陽極2から陰極3の間を流れる電流は350Aである。この時のプラズマ Torch 4 の最高温度は約14000℃であり、低温部でも2000℃以上になっている。プラズマ Torch 4 が安定化した後、粉末導入口5から、アルゴン気流と共に、1次蛍光体6を投入する。投入後の1次蛍光体6は、2000℃以上の高温を有するプラズマ Torch 4 に瞬間的に晒された後、室温まで急速に冷却されることになる。プラズマ Torch 4 の下方30cmの位置に、純水を満たしたガラス容器7を配置して、プラズマ Torch 4 に瞬間的に晒された後の2次蛍光体8を純水中に捕集する。純水で満たされたガラス容器7を120℃で加熱して純水を蒸発し、2次蛍光体8を取り出す。2次蛍光体8を、ボールミルを用いて10分間分散処理した後、純水で10分間流水洗浄処理し、120℃の大気中で乾燥する。このX線回折パターンを図6に、電子顕微鏡写真を図7に、253.7nmの紫外線照射により観察される青紫発光の発光スペクトルを図8に示す。図6は、2次蛍光体8の結晶構造の一部がアモルファス状であることを示し、図2との比較により、プラズマ処理にともなって蛍光体の結晶性が劣化することを示している。図7は、2次蛍光体8の粒子形状が真球状であることを示し、図3との比較により、プラズマ処理にともなって蛍光体の粒子形状が真球化することを示している。また、図8は、2次蛍光体8が、紫外線の照射で発光する青紫色の蛍光体であることを示し、図4との比較により、プラズマ処理にともなって610nm、あるいは、700nmに発光ピークを有する発光が現われることを示している。この610nmと700nmの発光ピークは、Eu³⁺イオンの発光によるものであり、Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体中のEu²⁺イオンが、プラズマ処理にともなって酸化してEu³⁺イオンになることを表わしている。

【0024】最後に、上記2次蛍光体8を管状電気炉を用いて、窒素と水素の混合ガス中（流量比380cc/min:20cc/min）で1600℃の温度で2時間加熱する発光性能回復処理をして最終蛍光体を得る。最終蛍光体を、ボールミルを用いて10分間分散処理した後、純水で10分間流水洗浄処理し、120℃の大気中で乾燥する。このX線回折パターンを図9に、電子顕微鏡写真を図10に、253.7nmの紫外線照射により観察される青色発光の発光スペクトルを図11に示

す。図9は、最終蛍光体が、Ba_{1-x}Eu_xMgAl₁₀O₁₇の化学式で表わされる化合物が主体の物質であることを示し、図2と図6との対比により、発光性能回復処理にともなって蛍光体の結晶性が回復することを示している。図10は、最終蛍光体の粒子形状が真球状であることを示し、図7との比較により、発光性能回復処理後も真球状の粒子形状が維持されることを示している。また、図11は、最終蛍光体が、紫外線の照射で発光する青色の蛍光体であることを示し、図4、図8との比較により、発光性能回復処理にともなって蛍光体の発光スペクトルが回復することを示している。このことは、プラズマ処理にともなう酸化によって形成されたEu³⁺イオンが、発光性能回復処理によって還元され、Eu²⁺イオンになったことによるものである。

【0025】出発蛍光体である1次蛍光体6、プラズマ処理後の蛍光体である2次蛍光体8、発光性能回復処理後の蛍光体である最終蛍光体の相対輝度の比較を図12に示す。図12は、プラズマ処理後の2次蛍光体の輝度が、1次蛍光体の輝度の約40%であり、プラズマ処理によって、蛍光体の輝度が大幅に低下することを示している。また、図12は、発光性能回復処理後の最終蛍光体の輝度が、1次蛍光体の輝度と同等であり、プラズマ処理によって大幅に低下した2次蛍光体の輝度が、発光性能回復処理によってプラズマ処理前の1次蛍光体の輝度レベルまで回復することを示している。

【0026】図9、10、11、12は、最終蛍光体が、1次蛍光体とほぼ同等の発光性能と結晶性とを有する真球状蛍光体であることを示すものでもある。本実施例では、ユーロピウムの添加量を10a.t. %としたBa_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇の化学式で表わされるユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体の場合を記述したが、ユーロピウムの添加量はいくらであってかまわない。

【0027】なお、蛍光灯やPDPの青色蛍光体には、Ba_{1-x}Eu_xMgAl₁₀O₁₇の化学式で表わされる化合物と、酸化アルミニウムや酸化マグネシウムアルミニウムとの混合体である蛍光体もあるが、上記混合体である蛍光体でも同様の効果がある。

【0028】また、実施例の球状化処理工程では、2000℃以上の温度での瞬時高温処理と急速冷却のために、直流型プラズマ処理装置を用い、アルゴンプラズマ Torch に瞬間的に晒す方法を説明したが、瞬時高温処理と急速冷却の手段や方法は、いずれも、限定されるものではなく、蛍光体が2000℃以上の温度に瞬間的に高温処理された後、急速冷却される手段や方法であれば何でもよい。

【0029】また、実施例の発光性能回復処理工程では、管状雰囲気炉を用いて、窒素と水素の混合ガス雰囲気中で加熱して、Eu³⁺イオンを還元してEu²⁺イオンを生成する場合を記述したが、球状化処理にともない生

成したEu³⁺イオンが加熱手段によって還元される方法であれば何でもよく、特に限定されるものではない。管状雰囲気炉で加熱して発光性能回復処理をする場合は、水素ガスを含む雰囲気中で加熱すると、とりわけ回復効果が大きい。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、球状化処理にともない発光性能が劣化し、輝度低下していた球状青色蛍光体の性能を回復することができ、真球状の粒子形状を有し、且つ、輝度が十分に高い、青色発光ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体を提供できるという顕著な効果が得られる。

【0031】また、例えば三波長型の蛍光灯やPDPの蛍光体膜の充填密度を高くすることが可能であり、蛍光体膜の発光強度を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる一実施の形態の蛍光体の製造方法のフローチャート。

【図2】本発明にかかる一実施の形態の1次蛍光体のX線回折パターンを示す図。

【図3】本発明にかかる一実施の形態の1次蛍光体の図面に代わる電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明にかかる一実施の形態の1次蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図5】本発明にかかる一実施の形態のプラズマ処理装

置の構造を示す図。

【図6】本発明にかかる一実施の形態の2次蛍光体のX線回折パターンを示す図。

【図7】本発明にかかる一実施の形態の2次蛍光体の図面に代わる電子顕微鏡写真。

【図8】本発明にかかる一実施の形態の2次蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図9】本発明にかかる一実施の形態の最終蛍光体のX線回折パターンを示す図。

10 【図10】本発明にかかる一実施の形態の最終蛍光体の図面に代わる電子顕微鏡写真。

【図11】本発明にかかる一実施の形態の最終蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図12】本発明にかかる一実施の形態の出発蛍光体、プラズマ処理後の蛍光体、発光性能回復処理後の蛍光体の相対輝度の比較を示す図。

【符号の説明】

1…ガス導入口

2…陽極

20 3…陰極

4…プラズマトーチ

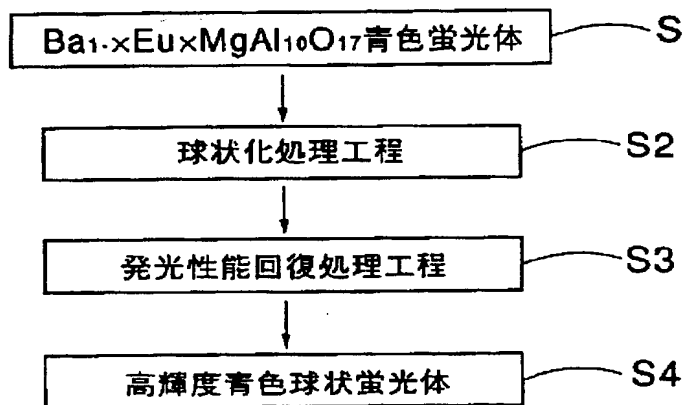
5…粉末導入口

6…1次蛍光体

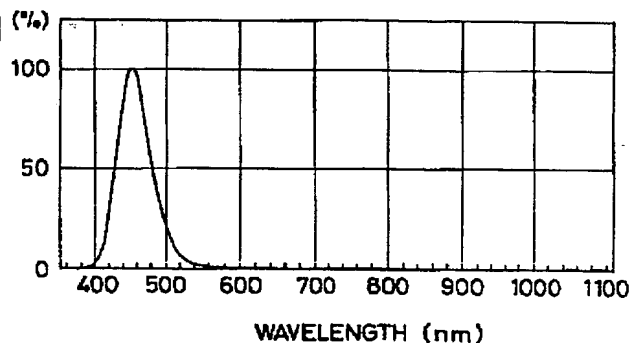
7…純水を満たしたガラス容器

8…2次蛍光体

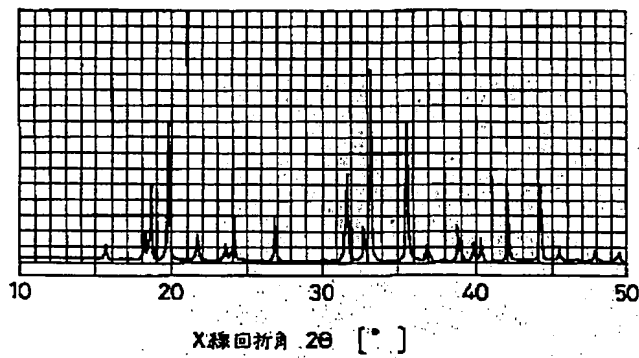
【図1】



【図4】

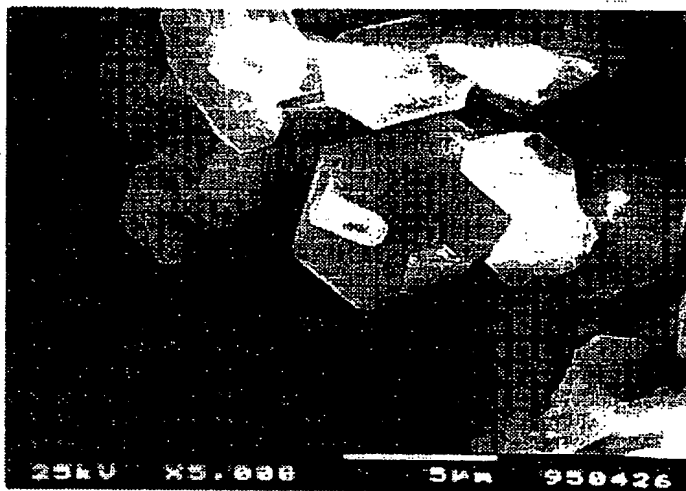


【図2】

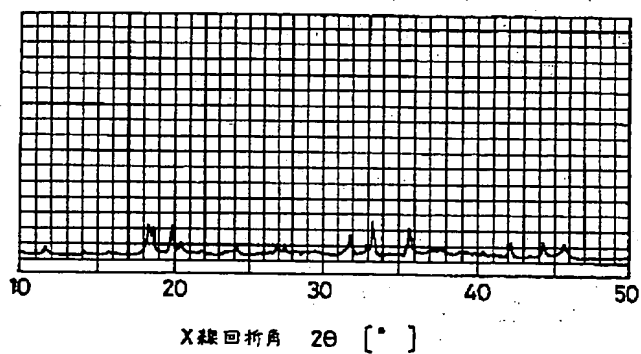


【図3】

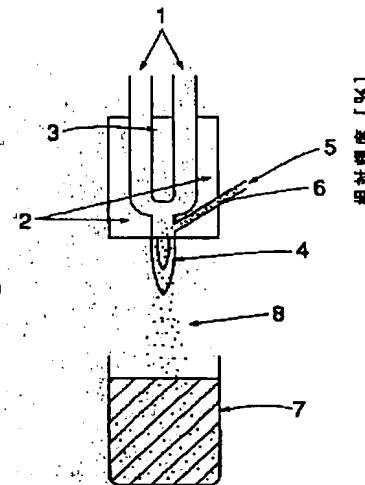
図面代用写真



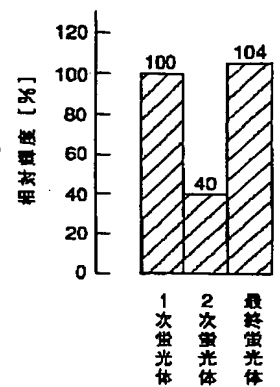
【図6】



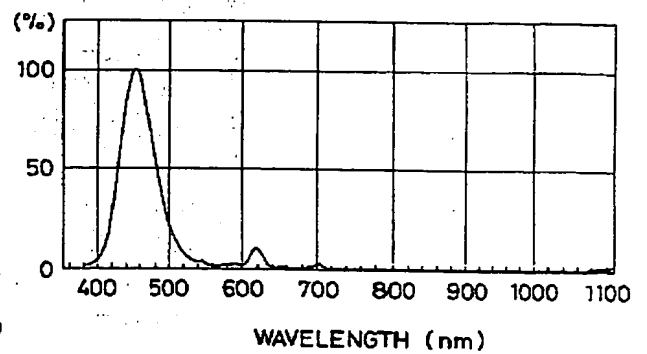
【図5】



【図12】



【図8】

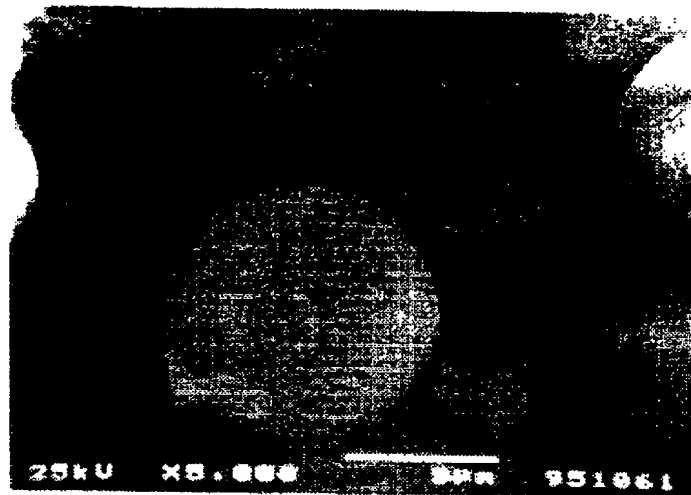


BEST AVAILABLE COPY

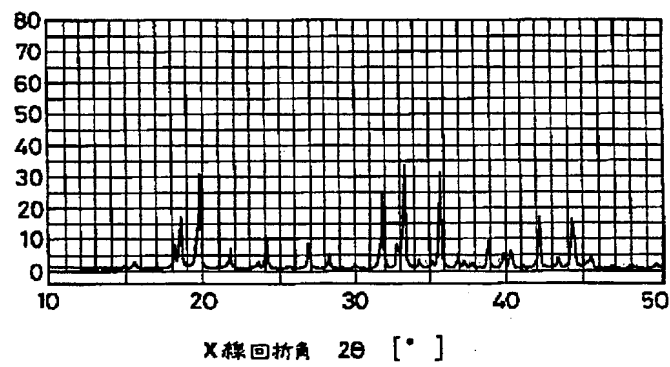
1990/5/18 JALIAVA 123E

【図7】

図面代用写真

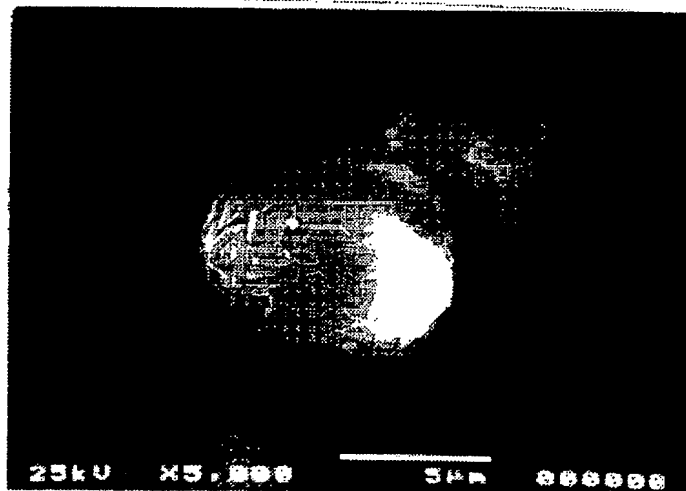


【図9】

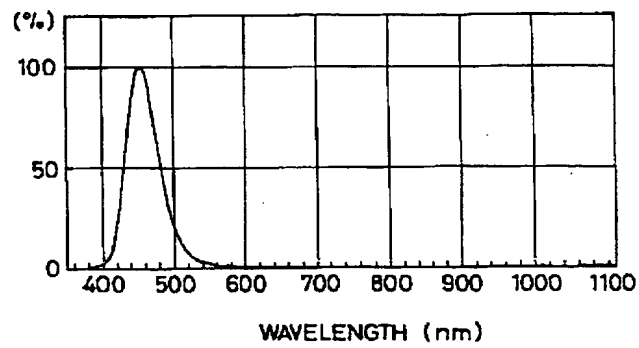


【図10】

図面代用写真



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 西浦 毅

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 堀井 滋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松岡 富造

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

07920 11/11 10 1000 2111

THIS PAGE BLANK (USPTO)